

C

TERMODINAMIKA

Dekomposisi Sabut Kelapa secara Termokimia dalam Air Panas Bertekanan

Bregas S. T. Sembodo¹

¹Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sebelas Maret
Jl. Ir. Sutami 36 A Surakarta 57126

Abstract

Coconut fiber can be one of the potential alternative energy resources by converting it into oil by thermochemical liquefaction in the hot compressed water. This research was intended to find a temperature and a pressure which produce a maximum yield of oil, and the contained substances in the oil. A 100 ml cylindrical autoclave used in the experiment was loaded with 5 g dry powdered coconut fiber, 2 g catalyst (sodium carbonate) and 70 ml water. After having blown with Nitrogen, the autoclave was heated in the tube furnace until the desired temperature, and then kept at this temperature for 10 min. The liquid and the solid product removed from the autoclave were separated by filtration. The liquid product was extracted with n-hexane and the extract was distilled to obtain oil. The results showed that the maximum oil produced yield was 35.2% at 280°C, 6.42 MPa. The main compound contained in the oil product were furanone, ethanoic acid, 1,2-ethanediol and phenol. For utilizing oil as a fuel, the oil needs to be examined furthermore.

Keywords: thermochemical liquefaction, hot compressed water, coconut fiber

Pendahuluan

Limbah biomassa dalam jumlah besar, yang berasal dari rumah tangga, pertanian maupun industri, dapat menjadi pencemar lingkungan apabila tidak dikelola dengan baik. Selama ini limbah biomassa umumnya hanya dibuang atau dibakar begitu saja dan belum dimanfaatkan secara optimal. Padahal biomassa berpotensi menjadi sumber energi alternatif selain bahan bakar fosil di tengah kondisi makin menipisnya cadangan bahan bakar fosil khususnya minyak bumi.

Biomassa dapat dikonversi menjadi berbagai jenis bahan bakar dan produk dengan proses konversi termokimia. Proses tersebut dapat dibagi menjadi tiga, yaitu gasifikasi, pirolisis, dan pencairan secara termokimia. Untuk mengolah limbah biomassa yang biasanya memiliki kadar air relatif tinggi, metode pirolisis dan gasifikasi membutuhkan energi tambahan untuk menguapkan air yang terkandung, sehingga total efisiensi energinya menjadi rendah. Pada proses gasifikasi dan pirolisis sebagian besar produk cair yang berupa minyak juga ikut terdegradasi. Padahal minyak ini cukup potensial untuk dijadikan bahan bakar atau diolah lebih lanjut menjadi berbagai produk sesuai komposisinya.

Metode pencairan secara termokimia tidak membutuhkan energi tambahan untuk menguapkan air yang terkandung dalam biomassa, karena produk akhirnya sebagian besar pada fase cair baik yang berupa larutan dalam air maupun berupa minyak yang tidak larut dalam air. Minyak cair yang dihasilkan melalui metode ini cukup banyak dibandingkan pirolisis dan gasifikasi. Minyak cair ini tentu lebih

mudah dibakar dengan sistem pembakaran sembur (*spray combustion*).

Produk lain yang dihasilkan adalah berupa arang yang juga dapat digunakan sebagai bahan bakar padat atau sebagai adsorben. Lebih dari itu, metode pencairan secara termokimia ini juga menghasilkan produk luluhan yang dapat difermentasi lebih cepat dibandingkan apabila limbah biomassa itu hanya dihancurkan saja sebelum difermentasi.

Dengan metode ini pula, produk cair yang dihasilkan dapat ditransportasikan dengan sistem pemipaan yang biayanya relatif rendah dan lebih mudah dilakukan pada skala industri.

Berbagai keuntungan metode pencairan secara termokimia ini, menjadikannya potensial untuk dikembangkan, khususnya di Indonesia yang kaya akan sumber biomassa. Namun, perancangan sistem dan peralatanannya membutuhkan data karakteristik proses dan kondisi operasi yang tepat untuk menghasilkan produk yang optimal. Dengan demikian, penelitian tentang metode pencairan limbah biomassa penting untuk dilakukan.

Penelitian ini direncanakan sebagai bagian dari penelitian secara berkelanjutan tentang pengolahan limbah biomassa secara termokimia. Limbah biomassa, baik yang berasal dari tumbuhan maupun hewan, mempunyai komposisi yang sangat beragam. Pada penelitian ini limbah biomassa yang diteliti adalah limbah biomassa dari tumbuhan yang mengandung selulosa, yang tersedia cukup melimpah, yaitu sabut kelapa.

Metode pencairan yang dipilih adalah pencairan secara termokimia dalam air panas bertekanan (*hot compressed water*), yang mana dimungkinkan terjadi degradasi yang cukup baik dibandingkan apabila dilakukan pada tekanan atmosferik.

Tujuan penelitian ini adalah menentukan suhu dan tekanan yang optimum pada proses pencairan secara termokimia dalam air panas bertekanan terhadap limbah biomassa berupa sabut kelapa yang menghasilkan jumlah minyak paling banyak. Selain itu juga akan dicari komposisi senyawa kimia yang terlarut dalam minyak yang dihasilkan. Dengan mengetahui komposisi senyawa kimia yang terdapat dalam produk tersebut, akan dapat diketahui pemanfaatan dan metode pemisahan zat-zat tertentu yang terkandung di dalamnya.

Landasan Teori

Menurut Hornell (2001), biomassa dapat diubah menjadi energi alternatif dengan tiga proses utama yaitu:

1. Pembakaran langsung (*Direct Burning*) / *Incineration*

Proses ini dilakukan dengan membakar langsung biomassa untuk diambil panasnya untuk diubah menjadi energi listrik, serta dapat juga digunakan untuk memproduksi uap.

2. Konversi termokimia (*Thermochemical Conversion*)

Proses ini dibedakan menjadi tiga macam metode yaitu:

a. Gasifikasi. Proses ini adalah dekomposisi biomassa pada suhu yang cukup tinggi (600°C) dengan kebutuhan oksigen yang sedikit untuk memproduksi bahan bakar *non condensable* atau gas sintesis.

b. Pirolisis. Merupakan dekomposisi biomassa pada suhu yang sangat tinggi (800°C) dengan kebutuhan oksigen yang kecil, serta hasil yang diharapkan adalah degradasi biomassa menjadi molekul karbon tunggal (CH₄ dan CO) dan H₂.

c. Pencairan secara termokimia (*Lique-faction*). Proses ini terjadi pada suhu yang lebih rendah (200-400°C), tetapi dengan tekanan yang cukup besar dan hasil yang diharapkan adalah fase cair.

3. Proses Biologi

Yang termasuk dalam proses ini adalah antara lain *Aerobic/ Anaerobic Digestion* dan Fermentasi Etanol.

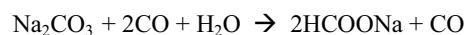
Kekurangan proses pembakaran langsung adalah dapat menimbulkan pencemaran lingkungan, karena menghasilkan komponen sulfur dan nitrogen. Sedangkan untuk proses biologi, reaksi yang terjadi sangat lambat. Untuk mengolah limbah biomassa yang biasanya memiliki kadar air relatif tinggi, metode pirolisis dan gasifikasi membutuhkan energi tambahan untuk menguapkan air yang terkandung, sehingga total efisiensi energinya menjadi rendah. Pada proses

gasifikasi dan pirolisis sebagian besar produk cair yang berupa minyak juga ikut terdegradasi, padahal minyak ini cukup potensial untuk dijadikan bahan bakar atau diolah lebih lanjut menjadi berbagai produk sesuai komposisinya.

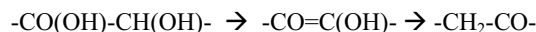
Appel dkk. (1971), telah melakukan penelitian pencairan serpihan kayu menjadi minyak berat pada suhu 350°C dengan CO bertekanan tinggi dengan katalis sodium karbonat. Sejak itu penelitian intensif tentang metode pencairan secara termokimia ini mulai berkembang dan salah satunya mengarah pada metode pencairan dalam air panas bertekanan (*hot compressed-water*). (Elliot, 1979; Boocock., dkk., 1980, McCartney, 1980).

Appel dkk. (1971), telah melaporkan mekanisme reaksi penggunaan katalis natrium karbonat dalam pencairan karbohidrat menjadi minyak berat dengan adanya CO. Adapun reaksinya sebagai berikut:

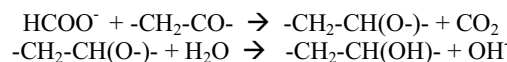
1. Reaksi natrium karbonat dan air dengan karbon monoksida membentuk natrium format :



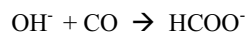
2. Dehidrasi ikatan *vicinal hydroxyl* dalam karbohidrat menjadi fenol dan diikuti isomerisasi menjadi keton



3. Reduksi ikatan karbonil baru dengan ion format dan air menjadi alkohol



4. Reaksi ion hidroksil dengan penambahan karbon monoksida untuk kembali membentuk ion format



Yokoyama dkk. (1984, 1986) melakukan pencairan biomassa, yang berupa kayu dan *stillage* hasil samping fermentasi etanol dalam air panas bertekanan 10 MPa dan suhu 300°C menggunakan katalis sodium karbonat. Yokoyama dkk. (1984, 1986) melaporkan bahwa tidak dihasilkan produk berupa gas CO dan H₂, sedangkan produk cairnya dapat diperoleh secara maksimal. Menurut Minowa dkk. (1997), penggunaan katalis sodium karbonat sebanyak 5% berat selulosa pada pencairan selulosa dalam air panas bertekanan dapat mengoptimalkan jumlah produk minyak yang terbentuk serta menurunkan produk yang berupa gas.

Minowa dkk. (1998) melakukan pencairan secara termokimia terhadap empat jenis *stillage* residu fermentasi alkohol dan didapatkan minyak dari semua *stillage* tersebut. *Yield* minyak maksimum untuk *stillage* ubi jalar, barley, beras dan soba berturut-turut sekitar 30, 40, 50 dan 60% berat pada kondisi operasi yang optimal. Pengaruh parameter-parameter operasi dibedakan berdasarkan *yield* minyak, distribusi *by-product* dan lain sebagainya. Pengaruh katalis

tergantung pada jenis *stillage*, yaitu *stillage* ubi jalar dan barley membutuhkan tambahan katalis, sedangkan *stillage* beras dan soba tidak membutuhkannya. Suhu reaksi menunjukkan pengaruh yang kuat pada *yield* minyak. Meningkatnya suhu reaksi cenderung meningkatkan *yield* minyak. Hasil pengamatan menunjukkan tidak ada pengaruh tekanan operasi dan pengaruh *holding time* tergantung pada suhu reaksi.

Minowa dkk. (1998), yang meneliti proses dekomposisi selulosa dan glukosa dalam air panas bertekanan 3 Mpa tanpa katalis, melaporkan bahwa jumlah minyak yang terbentuk maksimum terjadi pada suhu 280°C. Di atas suhu 280°C jumlah produk minyak justru menurun dan seiring kenaikan jumlah produk padat berupa arang. Mekanisme yang terjadi dalam proses dekomposisi selulosa dalam air panas bertekanan adalah sebagai berikut:

1. Dekomposisi selulosa dimulai pada suhu 200°C. Sebagian besar glukosa diperoleh pada suhu 200°C sampai 220°C. Jumlah selulosa yang terdekomposisi terus meningkat sampai suhu 240°C, menghasilkan produk-produk non-glukosa yang terlarut dalam air.

selulosa → glukosa → produk non-glukosa

2. Di atas suhu 240°C terjadi pembentukan minyak, arang dan gas-gas. Pada suhu yang semakin tinggi, makin banyak minyak yang terdekomposisi menjadi arang dan gas-gas.

produk non-glukosa → minyak + arang + gas-gas

minyak → arang + gas-gas

Peran katalis Na_2CO_3 adalah menekan terjadinya dekomposisi minyak menjadi arang dan gas-gas, sehingga akan memperbanyak produk minyak yang dihasilkan. (Minowa dkk., 1998)

Degradasi selulosa dalam air panas bertekanan menggunakan katalis nikel ternyata dapat meningkatkan produk berupa gas H_2 , CO dan CH_4 serta menurunkan jumlah produk cairnya. Katalis nikel ini juga mempercepat reaksi pembentukan CH_4 dari CO dan H_2 . (Minowa & Fang, 1998).

Proses pencairan termokimia berkatalis sebagian besar diterapkan untuk menghasilkan minyak, karena itu, dalam hal ini, residu padat merupakan *by-product*. Walaupun demikian perlu dicatat bahwa pembuatan arang merupakan bidang yang penting dalam pemanfaatan biomassa (Appel dkk., 1971).

Akhtar dkk. (2009) melakukan penelitian pencairan tandan kosong kelapa sawit dalam air panas bertekanan dengan katalis basa, dan ternyata komponen minyak paling banyak adalah fenol.

Inoue dkk. (2002b), memfokuskan penelitiannya pada produksi arang karbon dari kayu dalam air panas bertekanan awal 3 Mpa. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa ternyata dengan metode 'basah' ini karbonisasi kayu dapat berlangsung, bahkan pada

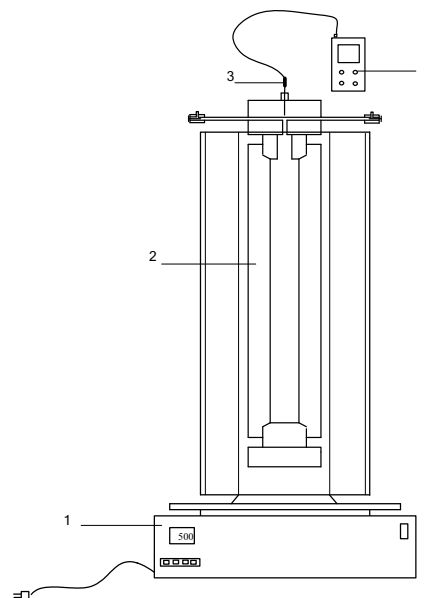
suhu yang relatif rendah yaitu 300°C, dibandingkan metode pirolisis yang membutuhkan suhu sampai 600°C. Suhu yang rendah ini berarti juga mengurangi konsumsi energi yang dibutuhkan untuk proses ini. Semakin tinggi suhu operasi, nilai panas (*heating value*) arang yang dihasilkan akan makin tinggi pula. Hal ini disebabkan oksigen dalam arang makin berkurang dengan kenaikan suhu, yang diikuti oleh kenaikan kadar karbonnya.

Selain itu, metode pencairan biomassa dalam air panas bertekanan ini ternyata sangat baik digunakan sebagai perlakuan awal (*pretreatment*) terhadap biomassa sebelum dilakukan proses fermentasi anaerob. Hal ini karena senyawa-senyawa organik berantai panjang telah terdegradasi menjadi senyawa organik berantai pendek sehingga fermentasi anaerob menjadi lebih mudah dan lebih cepat. Pengolahan awal ini cukup dilakukan pada suhu 175°C dalam air panas bertekanan. (Inoue dkk., 2002a)

Jenis limbah biomassa di Indonesia tentu berbeda dengan bahan-bahan yang telah diteliti oleh para peneliti tersebut. Apalagi kebanyakan peneliti masih memfokuskan pada degradasi selulosa murni. Untuk itu penelitian yang akan direncanakan ini difokuskan pada pencairan limbah biomassa berselulosa yang banyak terdapat di Indonesia yaitu sabut kelapa, untuk menghasilkan produk yang berupa minyak.

Metodologi

Alat-alat percobaan yang digunakan dan susunannya bisa dilihat pada gambar 1.



Keterangan gambar:

1. Tube furnace
2. Autoklaf
3. Thermocouple
4. Thermocouple reader

Gambar 1. Rangkaian alat percobaan

Percobaan ini menggunakan autoklaf berkapasitas 100 mL. Mula-mula sabut kelapa kering dihancurkan dan diayak sampai ukurannya relatif seragam. Sebanyak 5 gram serbuk sabut kelapa dimasukkan ke dalam autoklaf, diikuti penambahan 2 gram natrium karbonat dan 70 ml aquades. Gas nitrogen dialirkan ke dalam autoklaf, kemudian ditutup rapat.

Setelah itu autoklaf dipanaskan dalam *tube furnace* sampai mencapai suhu tertentu yang diinginkan dan dipertahankan selama 10 menit. Variasi suhu yang diinginkan adalah 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, dan 360°C.

Setelah pemanasan selesai, autoklaf dibiarkan dingin sampai suhu kamar. Biomassa yang telah diproses dikeluarkan dari autoklaf dan difiltrasi untuk memisahkan padatan yang tidak larut dan fase cairnya. Fase cairnya diekstraksi dengan 80 ml n-heksana, lalu fase organikya didestilasi untuk memisahkan minyak (produk) dari n-heksana yang bercampur di dalamnya. Kemudian, minyak yang diperoleh tersebut ditimbang. Minyak yang didapat kemudian dianalisis komposisinya menggunakan alat *GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectra)*. Fase padatnya (residu) dikeringkan dalam *oven* sampai beratnya tetap.

Hasil dan Pembahasan

Pengaruh Suhu Operasi. Data hasil percobaan dekomposisi sabut kelapa adalah sebagai berikut.

Tabel 1. Data hasil percobaan

No	Suhu (°C)	Tekanan (kPa)	Yield	
			Minyak (% berat)	Residu padat (% berat)
1	220	2319,8	1,2	41
2	240	3347,8	16,6	22,8
3	260	4694,3	28,2	12,6
4	280	6420,2	35,2	6,8
5	300	8592,7	14,4	26,2
6	320	11289,1	10,2	28,6
7	340	14605,2	7,2	32,4
8	360	18675,1	4,8	35,2

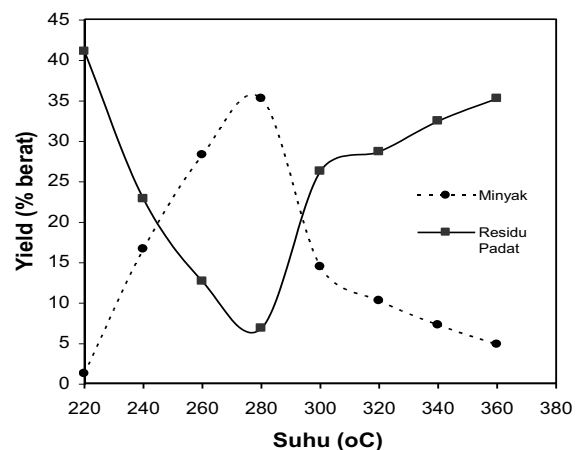
Untuk menguji pengaruh suhu terhadap *yield* minyak, percobaan dilakukan pada suhu operasi 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, dan 360°C. Percobaan dilakukan dalam autoklaf 100 ml dengan waktu pemanasan 20 – 30 menit dan suhu yang dicapai dipertahankan selama 10 menit. Pemilihan suhu antara 220 – 360°C didasarkan pada percobaan pendahuluan yang mana didapatkan bahwa pada suhu 200°C belum didapatkan produk minyak dan di atas 360°C produk minyak cenderung menurun. Suhu dipertahankan

selama 10 menit agar terjadi proses dekomposisi yang optimal pada suhu tersebut.

Natrium karbonat digunakan pada percobaan ini sebagai katalis untuk meningkatkan produk minyak dan mengurangi pembentukan karbon dan gas. Gas nitrogen dialirkan ke dalam autoklaf untuk mengusir gas oksigen yang ada dalam autoklaf, sehingga mencegah terjadinya reaksi pembakaran. Selain itu juga untuk menambah tekanan awal autoklaf.

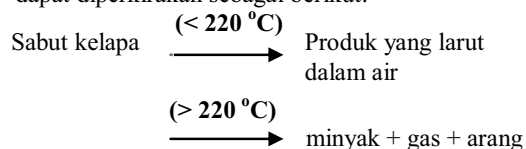
Adanya tekanan awal dari gas nitrogen dan sedikitnya ruang kosong dalam autoklaf, menyebabkan tidak seluruh air yang ada dalam autoklaf menjadi uap tetapi berada dalam kesetimbangan antara cair dan uap. Dengan demikian variabel tekanan mengikuti variabel suhu. Besarnya tekanan dapat diperoleh dari *steam table* pada kondisi jenuh.

Hubungan suhu reaksi dengan *yield* minyak ditunjukkan pada gambar 2.

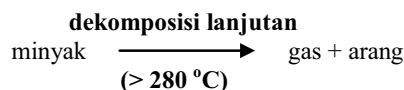


Gambar 2. Hubungan suhu reaksi terhadap produk minyak dan residu padat

Dari grafik tersebut (gambar 2) pada suhu 220–280°C tampak sabut kelapa mengalami dekomposisi dengan cepat membentuk minyak, dan berdasarkan pengamatan produk, pada area ini dimulai juga pembentukan gas dan arang. Produk minyak maksimum diperoleh pada suhu 280°C. Hal ini sama dengan hasil yang diperoleh dari percobaan Minowa dkk. (1998). Skema reaksi dekomposisi sabut kelapa dapat diperkirakan sebagai berikut.



Kemudian produk minyak kembali menurun di atas suhu 280°C dan diikuti kenaikan produk gas dan arang yang ada pada residu padat. Hal ini terjadi karena minyak yang dihasilkan terdekomposisi lebih lanjut membentuk gas dan arang. Skema reaksi ini dapat dituliskan :



Yield maksimum sabut kelapa yang ter-dekomposisi menjadi minyak adalah 35,2%. *Yield* ini cukup besar walaupun dalam percobaan dekomposisi selulosa murni oleh Minowa dkk (1997) dapat dihasilkan *yield* sebesar 43%. Hal ini disebabkan komposisi sabut kelapa bukan hanya terdiri dari selulosa saja tetapi juga senyawa-senyawa yang lain seperti lignin, hemiselulosa, dan lain-lain.

Yield residu padat pada suhu 220 hingga 240°C masih cukup besar, karena pada suhu ini didominasi proses ekstraksi biomassa, bukan reaksi dekomposisi. Selanjutnya hasil padat terus mengalami penurunan hingga suhu 280°C dikarenakan mulai terjadinya proses hidrolisis sabut kelapa menjadi komponen-komponen yang lebih kecil atau terjadi dekomposisi. Setelah suhu 280°C *yield* residu padat mengalami kenaikan karena mulai terbentuknya lebih banyak arang dari minyak.

Analisis Minyak. Hasil minyak yang didapatkan dianalisis dengan alat *GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectra)* untuk mengetahui senyawa-senyawa yang terkandung di dalamnya.

Dari analisis ini diperoleh komposisi senyawa-senyawa yang terdapat dalam minyak dengan persen beratnya. Dalam tabel 2 hanya ditampilkan senyawa-senyawa yang cukup dominan. Senyawa-senyawa yang lain kadarnya cukup kecil, dan jumlahnya 6,02% berat.

Tabel 2. Hasil analisis minyak dengan GC- MS

No	Nama Senyawa	% berat komposisi
1	<i>Furanone</i>	25,91
2	<i>Ethanoic acid</i>	20,76
3	<i>1,2-Ethanediol</i>	19,75
4	<i>Phenol</i>	13,83
5	<i>Monomethyl ester of Oxalic acid</i>	13,73
6	Lain-lain	6,02

Kesimpulan

Dekomposisi sabut kelapa dalam air panas bertekanan dengan katalis natrium karbonat dapat menghasilkan produk berupa minyak, arang, dan gas.

Minyak yang diperoleh berupa senyawa golongan hidrokarbon aromatik, asam karboksilat dan alkohol. Empat senyawa utama yang terkandung dalam produk minyak yaitu *furanone*, asam etanoat, 1,2-*ethanediol* dan fenol.

Yield minyak maksimum sebesar 35,2%, diperoleh pada suhu 280°C dan tekanan 6,42 MPa.

Daftar Pustaka

- Akhtar, J., Kuang, S.K., and Amin, N.S., 2009, "Liquefaction of Empty Palm Fruit Bunch (EPFB) in Alkaline Hot Compressed Water", *Renewable Energy*, 1-8
- Appel, H.R., Fu, Y.C., Friedman, S., Yavorsky, P.M. and Wender, I., 1971, "Converting Organic Wastes to Oil", Bureau of Mines Report of Investigation, 7560
- Boocock, D.G., Mackay, B.D., Franco, H., and Lee, P., 1980, "Production of Synthetic Organic Liquids from Wood Using a Modified Nickel Catalyst", *Can. J.Chem.Eng.*, 58, 466-469
- Elliot, D.C., 1982, "Biomass Liquefaction-Product Analysis and Up-grading", US DOE Report PNL-SA-10235
- Hornell, C., 2001, "Thermochemical and Catalytic Upgrading in a Fuel Context: Peat, Biomass, and Alkenes", Royal Institute of Technology, Departement of Chemical Engineering and Thechnology, Stockholm.
- Inoue, S., Minowa, T., Sawayama, S., Ogi, T., 2002a, "Organic Composition of Model Garbage during Thermochemical Liquidization", *J. Chem. Eng. Japan*, 35, 384-388
- Inoue, S., Hanaoka, T. and Minowa, T., 2002b, "Hot Compressed Water Treatment for Production of Charcoal from Wood", *J. Chem. Eng. Japan*, 35, 1020-1023
- McCartney, J.T., 1980, "Liquefaction of Biomass", US DOE Report, LBL-350
- Minowa, T., F. Zhen, T. Ogi and G. Varhegyi, 1997, "Liquefaction of Cellulose in Hot Compressed Water Using Sodium Carbonate: Products Distribution at Different Reaction Temperatures," *J. Chem. Eng. Japan*, 30, 186-190
- Minowa, T., Fang, Z., Ogi, T., and Varhegyi, G., 1998, "Decomposition of Cellulose and Glucose in Hot-Compressed Water under Catalyst-Free Conditions", *J. Chem. Eng. Japan*, 31, 131-134
- Minowa, T., & Fang, Z., 1998, "Hydrogen Production from Cellulose in Hot Compressed Water Using Reduced Nickel Catalyst: Product Distribution at Different Reaction Temperatures", *J. Chem. Eng. Japan*, 31, 488-491
- Yokoyama, S., Ogi, T., Koguchi, K., and Nakamura, E., 1984, "Liquefaction of Wood by Catalyst and Water", *Liquid Fuels Technol.*, 2, 115-163
- Yokoyama, S., Suzuki, A., Murakami, M., Ogi, T. and Koguchi, K., 1986, "Liquid Fuel Production from Ethanol Fermentation Stillage", *Chem.Lett*, 649-652